

Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen

von

C. Doelter, k. M. k. Akad., und H. Sirk.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Die Frage nach der Viskosität von Silikatschmelzen ist von größter Bedeutung für die Kenntnis der Zeit, innerhalb welcher die Gleichgewichtszustände sich in diesen einstellen. Die Viskosität beeinflusst so nicht nur den Schmelzprozeß, die Dissoziation und Unterkühlung, sondern kann auch das Krystallisationsvermögen und die Krystallisationsgeschwindigkeit der Schmelzen wesentlich verändern.¹ Eine quantitative Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen ist daher von größter Wichtigkeit. Leider versagen hier die gewöhnlichen leicht ausführbaren Methoden der physikalischen Chemie, die Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus engen Röhren. Früher glaubte man, aus der Möglichkeit, aus einer Schmelze dünne Fäden zu ziehen, auf deren Viskosität schließen zu können, was aber, wie Tammann² zeigte, nicht einwandfrei ist, weil dabei auch das Krystallisationsvermögen der betreffenden Substanz eine Rolle spielt. Daher hat der eine von uns³ durch Beobachtung der Tiefe des Einsinkens eines 165 g schweren Platinstiftes die Zähigkeit von Silikatschmelzen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angenähert bestimmt und dies-

¹ Siehe auch die interessante Zusammenstellung von R. Freis: Schmelzlösungen der Silikate. 10. Jahresbericht des Elisabeth-Kommunal-Obergymnasiums in Lundenburg.

² Zeitschrift für Elektrochemie, 1904, Nr. 36.

³ C. Doelter, Sitzber. der kais. Akad. der Wiss., 1905 Bd. 114, p. 529.

bezügliche Kurven konstruiert. Hierauf bestimmte E. Greiner¹ in seiner wichtigen Arbeit »Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung« an diesem Material Viskositäten, indem er die Geschwindigkeit maß, mit der ein Platinstab durch eine bekannte Kraft aus der Schmelze herausgezogen wird.

Diese Methoden gaben aber ausschließlich Werte, die nur den Vergleich von Beobachtungen desselben Forschers ermöglichten. Um jedoch die von verschiedenen Forschern an verschiedenen Materialien bei verschiedenen Temperaturen angestellten Messungen vergleichen zu können, erscheint die Anwendung einer Methode notwendig, die gestattet, die Viskosität der Schmelze in absolutem Maße auszudrücken.

Verwendetes Material.

Wir versuchten zunächst diese Aufgabe an verschiedenen gesteinsbildenden Mineralien zu lösen, aber ohne Erfolg. Da im Temperaturbereich von 1400° der von uns verwendete elektrische Ofen infolge der Reaktion der Platinheizspirale mit ihrer Schamotteunterlage binnen kurzer Zeit unbrauchbar wurde, so konnten nur Temperaturen erreicht werden, bei denen verschiedene Mineralien, wie z. B. Labrador, zu zähflüssig waren, um eine Bestimmung der Viskosität zu gestatten. Andere Silikate, wie z. B. Hornblende sowie auch Schmelzen von Lithiumsilikat, griffen wieder bei hohen Temperaturen das verwendete Gefäßmaterial (Marquardt'sche Masse) so rasch an, daß an eine Messung nicht zu denken war, während z. B. Bleisilikat die Platinbestandteile unseres Apparates angriff. Für viele von den erwähnten Silikaten hoffen wir jedoch später durch Verwendung von Platin als Gefäßmaterial Messungen anstellen zu können. Nach diesen mühevollen und langwierigen Vorversuchen fanden wir endlich im künstlichen Diopsid ein Material, das, wie sich nachträglich zeigte, weder die Wänden unseres Gefäßes noch die Platinbestandteile unseres Apparates angriff. Trotzdem wurden wir auch bei diesem

¹ E. Greiner, Inauguraldissertation, Jena, 1907.

Material durch die früher angedeuteten Schwierigkeiten zu möglichst raschem Arbeiten bei unseren Messungen gedrängt.

Der eine von uns¹ hat seinerzeit gelegentlich einer Studie über Diopsid ein im Staate Newyork gefundenes Exemplar dieses Minerals analysiert, das keine fremden Beimengungen zeigte.

Die Analyse ergab:

52·79	SiO ₂
1·45	Al ₂ O ₃
0·62	Fe ₂ O ₃
5·02	FeO
24·91	CaO
16·09	MgO
100·88		

Nach dieser Analyse wurde von E. Dittler ein Kunstprodukt aus den wasserfreien getrockneten Carbonaten von Kalk, Magnesia, Eisen und wasserfreier Tonerde und Kieselsäureanhydrid hergestellt. Das Eisenoxyd wurde dabei als Ferrooxyd berechnet. Das Gemenge wurde im Kohlenofen bis zur Düninflüssigkeit geschmolzen und langsam abkühlen gelassen. Die optische Untersuchung ergab 2 bis 3 *mm* große Krystalle mit einer Auslöschungsschiefe $C_r = 38^\circ$, also Diopsid. Glas war keines vorhanden.

Versuchsmethode, Messungen.

In seiner wichtigen, im Jahre 1907 erschienenen Arbeit über Zähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen hat K. Arndt² eine Methode ausgearbeitet, um die Viskosität von Schmelzen in absolutem Maße zu bestimmen, und wandte sie auf Schmelzen von Borsäureanhydrid, Natriummetaphosphat und deren Gemenge an. Die Methode Arndt's war in großen Zügen folgende: Er maß die durch die Viskosität bedingte Geschwindigkeit, mit der ein kugelförmiger Platinkörper, der

¹ C. Doelter, Tschermak's Min.-petr. Mitt., I, 1878, p. 55.

² Zeitschrift für Elektrochemie, 1907, Bd. 13, p. 578.

an einem Platindraht aufgehängt war, in der Schmelze sank. Der Platindraht hängt an einem Kokonfaden, der an dem oberen Teil der Peripherie eines leicht beweglichen Rädchens befestigt ist, an der er sich beim Steigen oder Sinken des Platinkörpers auf- oder abrollt. Auf der anderen Seite der Peripherie des Rädchens ist in gleicher Weise ein Schälchen befestigt, auf das Gewichte aufgelegt werden können. An dem Rädchen ist durch ein an diesem befestigtes Gegengewicht ausbalanciert ein leichter Zeiger angebracht, der über einer Skala spielt, wodurch die Zeit, die der Fallkörper zum Sinken durch die zwei verschiedenen Marken auf der Skala entsprechende Fallstrecke braucht, leicht gemessen werden kann. Die Verwendung des Apparates zu Viskositätsmessungen beruht auf der durch die Theorie nahegelegten und von Arndt experimentell bewiesenen Tatsache, daß die Geschwindigkeit, mit der der Fallkörper in der zähen Flüssigkeit sinkt, unter sonst gleichen Umständen proportional dem auf ihn wirkenden Übergewicht ist. Man sieht leicht ein, daß daher die der Fallgeschwindigkeit umgekehrt proportionale Zeit für die bestimmte Fallstrecke, multipliziert mit diesem Übergewicht, das sogenannte »Fallprodukt«, bei Flüssigkeiten gleicher Viskosität gleich groß sein muß, und bei Flüssigkeiten verschiedener Viskosität ist es bis zu niederen Werten der Viskosität dieser proportional, wie Arndt gezeigt hat. Nachdem so das Fallprodukt in der Schmelze gemessen worden war, wurde bei genau gleicher Anordnung des Apparates das Fallprodukt in einer Flüssigkeit, deren Viskosität in C. G. S. bekannt war (Rizinusöl), gemessen und so die Zähigkeit der Schmelze in absolutem Maße bestimmt. Bezüglich weiterer Details verweisen wir auf die Publikation Arndt's. Wir folgten bei unserer Untersuchung der geschilderten Methode mit Ausnahme eines Punktes: Arndt bestimmte nämlich nach einem sinnreichen Verfahren das den Fallkörper treibende Übergewicht, indem er unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Fallgeschwindigkeit bei verschiedenen, das erwähnte Schälchen belastenden Gewichten maß. Da wir aber gezwungen waren, unsere Versuche bei hohen Temperaturen aus den erwähnten Gründen möglichst rasch durchzuführen, erschien

uns diese Methode ungeeignet und wir bestimmten daher das auf den Fallkörper wirkende Übergewicht als das Gewicht der Kugel einschließlich Aufhängevorrichtung (3.11 g) weniger dem Gewichte des Schälchens (1.74 g) samt den eventuell aufgelegten Gewichten weniger dem Auftrieb des eingetauchten Platinfalkkörpers. Als solchen verwendeten wir eine kleine Platinkugel von 6 mm Durchmesser, an der mit einer kleinen Öse ein 0.2 mm starker Platindraht befestigt war. Die Schmelze befand sich in einem zylindrischen, aus Marquardt'scher Masse von der Berliner Porzellanmanufaktur gefertigten Tiegel. Unten war er durch eine halbkugelförmige Kuppel abgeschlossen. Seine Höhe war 24.5 cm , sein innerer Durchmesser 3.2 cm . Dieser Tiegel befand sich in senkrechter Stellung in einem 38 cm langen elektrischen Vertikalofen von Heräus. Das untere Tiegelerde befand sich 2 cm über der Ofenmitte. Die Schmelze hatte im Tiegel eine Höhe von 32 mm . Dem Wege des Zeigers zwischen den beiden Marken, an denen die Fallzeit bestimmt wurde, entspricht eine Fallstrecke der Kugel von 6 mm . Sowohl an deren oberer als an deren unterer Grenze war der Platinkörper einige Millimeter von der Oberfläche der Schmelze beziehungsweise vom Boden des Tiegels entfernt. Der Platindraht führte axial durch den Tiegel. Das Innere des Tiegels war durch Zudecken mit einer kreisförmigen, in der Mitte durchlöcherten Asbestscheibe, durch die der Aufhangedraht des Platinkörpers führte, vor kalten Luftströmen möglichst geschützt worden. Das geschilderte, in Edelsteinlagern leicht bewegliche Rädchen, das uns von Prof. K. Arndt freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, wurde ebenso wie die Skala für den Zeiger an einer starken Messingstange, zirka 20 cm über dem Ofen an zwei schräg gegenüberstehenden Tragsäulen befestigt.

Die Temperaturmessung geschah mittels Thermo-elementes (Platin-Platinrhodium), dessen Lötstelle im Zwischenraum zwischen Heizrohr und Tiegelwand sich in der Höhe der eingefüllten Substanz befand, da es sich wegen des verhältnismäßig kleinen Tiegels als ungeeignet herausstellte, das mit einer Porzellanschutzhülle bekleidete Thermoelement in die Schmelze einzuführen. Die Ablesung der Temperatur geschah

unmittelbar an einem für Temperatur geeichten Galvanometer von Siemens und Halske. Von der sonst obligaten Addition der halben Klemmentemperatur zur abgelesenen Temperatur (bei uns zirka 15°) sahen wir ab, da erfahrungsgemäß bei dieser Art der Anbringung des Thermoelementes die Temperatur im Tiegelinnern um ebensoviel niedriger ist.

Da, wie früher erwähnt, der Auftrieb, den der Platinkörper von der Schmelze erfährt, in die Berechnung der Resultate eingeht, so mußte das Volumen des Platinkörpers und die Dichte der Schmelze bestimmt werden. Das Volumen wurde bestimmt, indem der Fallkörper und der Teil des Drahtes, der bei den Messungen in die Schmelze tauchte, gewogen wurde (2.44 g). Aus der Dichte des Platins für Zimmertemperatur (21.5) wurde das Volumen des Fallkörpers bei Zimmertemperatur (0.133 cm^3) berechnet. Für die Temperatur unserer Diopsidschmelze (im Mittel 1290°) ist dieses Volumen um zirka 4% zu vergrößern (0.117 cm^3), mit Rücksicht auf den von Seliwanow¹ bestimmten Ausdehnungskoeffizienten des Platins zwischen 0 bis 1650° .

Die Dichte der Schmelze wurde nach zwei verschiedenen Methoden bei dieser Temperatur von 1290° bestimmt. Zuerst verwendeten wir eine Mohr'sche Wage, bei der als Senkkörper der erwähnte Platinkörper (0.117 cm^3) verwendet wurde. Vorher wurde durch Anbringen entsprechender Gewichte am Wagebalken die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Hierauf wurde die Wage am Gestell des Ofens in geeigneter Weise befestigt, so daß der Wagebalken sich zirka 30 cm ober dem oberen Rande des Ofens befand. Die Aufhängung des Platinkörpers war so gewählt worden, daß er dabei gerade in die Schmelze eintauchte. Durch Verwendung der früher erwähnten Asbestscheibe wurde Wärmestrahlung und Konvektion möglichst eingeschränkt. Um die Wage wieder ins Gleichgewicht zu bringen, mußten am Wagebalken Gewichte angebracht werden, die 0.33 g entsprachen, was also den Auftrieb auf unsere Kugel bei der Temperatur 1290° vorstellt; daraus berechnet sich das spezifische Gewicht des geschmolzenen

¹ Cf. Landolt-Börnstein-Tabellen.

Diopsids zu 2·8. Außerdem wurde zu derselben Bestimmung die Methode der Indikatoren angewandt. Es zeigte sich, daß der Meionit mit der Dichte 2·73 (bei Zimmertemperatur) in der Schmelze im Schweben blieb, während der leichtere Quarz ($d = 2·6$) auf der Oberfläche schwamm und der schwerere Anorthit ($d = 2·8$) untersank. Dies würde einer Dichte der Schmelze von 2·7 entsprechen (mit Berücksichtigung der Wärmeausdehnung des Meionits), doch glauben wir, die vorhin erwähnte Bestimmung der Dichte zu 2·8 als richtiger annehmen zu müssen.

Da wir nun den auf den Fallkörper wirkenden Auftrieb (0·33 g) kennen, so sind alle Bestimmungen gegeben, um das Übergewicht, das unseren Fallkörper sinken läßt, wie eingangs auseinandergesetzt, zu berechnen. Es ergibt sich dieses Übergewicht (in Grammen):

$$\begin{aligned} &= 3·11 - 0·33 - 1·74 = \text{Gewicht auf dem Schälchen} \\ &= 1·04 = \text{Gewicht auf dem Schälchen.} \end{aligned}$$

Das Gewicht auf dem Schälchen wurde aufgelegt, um eine zur Messung geeignete Fallgeschwindigkeit zu erzielen. Denn, während eine zu große Fallgeschwindigkeit schwer zu messen ist, zeigte sich, daß bei zu langsamem Sinken der Kugel Störungen eintreten, die ein Reproduzieren der Resultate erschweren.

Die beigegebene Tabelle, welche die bei verschiedenen Temperaturen an unserer Diopsidschmelze ausgeführten Viskositätsmessungen enthält, zeigt in ihrer zweiten Kolonne das auf das Schälchen gelegte Gewicht, in ihrer dritten das auf die angeführte Weise berechnete, auf den Platinfallkörper wirkende Übergewicht. Die vierte Kolonne enthält die in Sekunden gemessene Zeit, die der Zeiger für den Weg zwischen den zwei Marken auf der Skala brauchte. Sie wurde mit einer Fünftelsekunde zeigenden Stoppuhr bestimmt. Wie Arndt, ließen wir den Fallkörper von einem über dem Anfang der Fallstrecke gelegenen Punkte aus sinken, so daß der Fallkörper auf der ganzen Fallstrecke mit konstanter Geschwindigkeit fiel. Wie man sieht, zeigen die einzelnen bei derselben Temperatur angestellten Versuche große Abweichungen; sie

Temperatur in Celsiusgraden	Gewicht auf dem Schälchen	Übergewicht	Fallzeit		Fallprodukt	Viskosität in C. G. S.
			Einzelne Ab- lesung	Mittelwert		
1300	0·160	0·94	0·6	0·6	0·56	33
			0·6			
			0·6			
			1·8			
			1·6			
			1·2			
			1·6			
1295	0·600	0·44	1·6	1·5	0·66	39
			1·4			
			1·6			
			1·4			
			1·4			
			1·4			
			1·8			
			1·6			
			1·2			
			1·6			
1295	0·100	0·94	0·8	0·7	0·66	39
			0·6			
			1·4			
1290	0·100	0·94	1·2	1·4	1·3	77
			1·2			
			1·2			
			1·6			
			1·6			
1282	0·000	1·04	1·4	1·7	1·8	106
			1·8			
			2·0			
			2·0			
			1·2			
1280	0·100	0·94	1·6	1·9	1·8	106
			2·0			
			2·0			

erklären sich aus der Schwierigkeit, die Schmelze in allen ihren Teilen auf derselben Temperatur zu halten, da sie von oben her durch die kalte Luft trotz der erwähnten Vorsichtsmaßregel abgekühlt wurde, ferner aus dem Umstand, daß die Schmelze am Aufhängedraht des Fallkörpers in unregelmäßiger Weise haftete, sowie aus der Schwierigkeit, die kurzen Fallzeiten genau zu bestimmen. Das Fallen durch Auflegen größerer Gewichte auf das Schälchen zu verzögern, war nicht angezeigt, denn infolge von Störungen wurde dann das Fallen unregelmäßig. Aus den verschiedenen Ablesungen wurde das Mittel genommen und daraus durch Multiplikation mit dem wirkenden Übergewicht das Fallprodukt berechnet (vorletzte Kolonne).

Bei der Temperatur von 1295° wurden zwei Serien von Beobachtungen angestellt; bei der einen befand sich auf dem Schälchen ein Gewicht von 0.600 g , was einem Übergewicht des Fallkörpers von 0.44 g entsprach, bei der anderen Serie waren 0.100 g auf dem Schälchen, entsprechend einem Übergewicht von 0.94 g . Mit diesem mehr als doppelt so großen Übergewicht war die Fallzeit um mehr als die Hälfte verkürzt (0.7 gegen 1.5) und die beiden Fallprodukte sind gleich groß, so daß sich auch hier wie bei den Versuchen von Arndt zeigt, daß die Fallgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen dem Übergewichte proportional ist. Die hier angeführten Fallprodukte geben uns bereits Relativwerte der Viskositäten. Um aber deren Absolutwerte zu erhalten, wurde das Fallprodukt in Rizinusöl bestimmt. Dieses war in einem Tiegel, der mit dem für die Diopsidschmelze verwendeten identisch war, zu derselben Höhe wie diese eingefüllt worden. Durch Ausmessen der Entfernung zwischen Tiegelrand und Messingskala wurde nun der Fallapparat in derselben Weise wie bei den Versuchen mit Diopsid angebracht. Da, wie wir bestimmten, die Dichte von Rizinusöl bei Zimmertemperatur 0.96 ist, so ist wegen des Volumens des Fallkörpers (0.113 cm^3) der auf denselben ausgeübte Auftrieb 0.11 g . Da bei den Versuchen auf der Wagschale 1.20 g lagen, so ist nach dem Vorigen das Übergewicht des Fallkörpers $= 3.11 - 1.74 - 1.20 - 0.11 = 0.06\text{ g}$. Es wurden nun in derselben Weise wie früher zehn

Bestimmungen der Fallzeit ausgeführt. Diese ergaben 2·0, 2·2, 2·2, 2·0, 2·2, 2·0, 2·0, 2·2, 2·0, 2·0, im Mittel also 2·1 Sekunden. Das ergibt nach obigem ein Fallprodukt = 0·13. Der Tiegel war bei dieser Messung mehrere Stunden in ein Wasserbad von der Temperatur 23° eingetaucht worden, so daß die Gewähr gegeben war, daß sein Inhalt auch diese Temperatur angenommen hatte. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns bei dieser Gelegenheit, daß geringe seitliche Verschiebungen des Fallapparates gegenüber dem Tiegel auf die Fallzeit keinen Einfluß hatten.

Die Viskosität von Rizinusöl beträgt nun nach Kahlbaum und Räber¹ bei 22·6° 7·908, bei 24·8° 6·592 (in C. G. S.), worauf wir für 23° 7·7 als Reibungskonstante des Rizinusöls in C. G. S. interpolieren. Da sich die unter gleichen Bedingungen mit unserem Apparat gemessenen Fallprodukte wie die Zähigkeiten verhalten, so sehen wir, da das Fallprodukt bei Rizinusöl 0·13, daß die Diopsidschmelze bei 1300° zirka fünfmal, bei 1290° zirka zehnmal, bei 1280° hingegen zirka fünfzehnmal so zäh ist wie Rizinusöl.

Wir müssen nun die bei der Schmelze erhaltenen Fallprodukte durch Multiplikation mit $\frac{7\cdot7}{0\cdot13} = 59$ auf den Wert der inneren Reibung in C. S. G. umrechnen. Diese Werte sind in der letzten Kolonne unserer Tabelle angeführt. Wie man durch Beachten der in der ersten Kolonne angeführten Temperatur ersieht, nimmt, wie zu erwarten, die Viskosität mit sinkender Temperatur außerordentlich rasch zu. Eine Abnahme der Temperatur von 1300 auf 1280° entspricht einer Verdreifachung der Viskosität.

In einer weiteren Serie von Messungen, die wir aber wegen verschiedener dabei aufgetretenen Störungen nicht für quantitativ einwandfrei halten, suchten wir die Zähigkeit bei noch tieferen Temperaturen zu messen. Es zeigte sich, daß beim Sinken der Temperatur plötzlich bei einem Punkte zwischen 1220 und 1240° eine außerordentliche Zunahme der Zähigkeit eintrat, obwohl sich beim Berühren der Substanz

¹ Acta Ac. Leop., 84, 290 (1905).

mit einem Platinstab zeigte, daß die Substanz noch nicht fest war.

Im Prinzip müßte an unseren Werten aus folgendem Grunde eine Korrektur angebracht werden: Infolge der hohen Temperaturen der Schmelze ist unser Fallkörper um zirka 1% linear gegenüber seiner Größe bei Zimmertemperatur, die bei den Versuchen mit Rizinusöl in Betracht kommt, vergrößert, was unter sonst gleichen Bedingungen ein langsames Fallen bewirken muß. Um uns über die Größe dieser Verzögerung ein Urteil zu bilden, beachten wir das Gesetz von Stokes über die Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit, wonach unter sonst gleichen Verhältnissen die Geschwindigkeit der Kugel umgekehrt proportional dem Radius ist. Es müßten daher unsere Werte für die Viskosität um 1% verkleinert werden, doch sehen wir in Anbetracht der Unsicherheit unserer Messungen von dieser Korrektur ab.

Aus unserer vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß das Studium der Viskosität zu den schwersten Aufgaben der Silikatforschung gehört und daß es sicherlich noch vieler Arbeit bedarf, bis es zum endgültigen Abschlusse gediehen ist.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. Arndt für die freundliche Überlassung des Hauptbestandteiles des von ihm angegebenen Fallapparates, des erwähnten Rädchens, und Herrn Privatdozenten E. Dittler für die Herstellung des künstlichen Diopsides zu danken.